

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ЭПР ДЛЯ ОЦЕНКИ СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В ОТРАБОТАННОМ ОКСИДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА

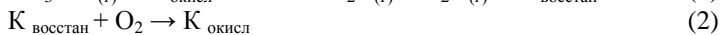
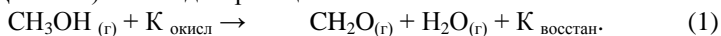
Зайцева Е.А.<sup>(1)</sup>, Шарафутдинова А.А.<sup>(1)</sup>, Марков А.А.<sup>(2)</sup>,  
Меньшиков С.Ю.<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> Уральский государственный горный университет  
620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, д. 30

<sup>(2)</sup> Институт химии твердого тела УрО РАН  
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

<sup>(3)</sup> Институт органического синтеза УрО РАН  
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Известно, что окисление метанола до формальдегида в формокс-процессе протекает в две стадии при температурах 270-380°C по уравнениям реакций (1) и (2) с выделением большого количества тепла ( $\Delta H \geq -159$  кДж/моль) и выходом реакции близким к 100%.



Согласно данным, представленных в литературе [1] в интервале температуры 380-470 °С протекает побочная реакция (3) окисления формальдегида до СО и Н<sub>2</sub>О.



(3) Эта реакция является также двухстадийной. Образование СО также является функцией температуры и парциального давления формальдегида.

В этой связи мониторинг содержания СО позволяет оценить нежелательную побочную реакцию окисления формальдегида и минимизировать потери целевого продукта. Состав газовой фазы контролировали на двух промышленных установках получения формальдегида и карбамидо-формальдегидного концентрата (КФК) на предприятии ОАО “Уралхимпласт”. Более высокое содержание СО при мониторинге состава газовой фазы на установке получения КФК коррелирует с большим содержанием Fe<sup>3+</sup> в отработанном оксидном железомолибденовом катализаторе. Об этом свидетельствуют как данные магнитной сепарации образцов отработанного катализатора (см. таблицу), так и данные спектроскопии ЭПР, для этих образцов катализатора.

Массовое распределение образцов отработанного железомолибденового катализатора под действием магнитной сепарации

Отработан. Катализатор	Немагнит	Сред.магнит	Сильн.магнит
Формалин	31.355 г (94.81%)	1.043 г (3.15 %)	0.674 г (2.04 %)
КФК	30.465 г (89.53 %)	2.222 г (6.53%)	1.339 г (3.94%:)

Причиной этого явления может быть как испарение  $\text{MoO}_3$  с поверхности катализатора, при температурах приближающихся к  $400^\circ\text{C}$  и выше, так и осаждение на поверхности катализатора ионов железа во время периодических остановок процесса окисления, сопровождаемых конденсацией паров в реакторе с образованием коррозионно-активных веществ (муравьиная кислота) и их контакт со стенками реактора.

Авторы выражают признательность проф. Важенину В.А. за регистрацию спектров ЭПР

1. Ullmans Encyklopadie der technischen Chemie. 1976. Bd. 11. P. 693–694.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ОАО “Уралхим-пласт”.*

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЪЕМНОЙ И ПИКНОМЕТРИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ СУЛЬФИДПРОВОДЯЩИХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ  $\text{CaY}_2\text{S}_4$  - x мол.%  $\text{Yb}_2\text{S}_3$**

*Зобнин Р.М., Кошелева Е.В., Калинина Л.А., Ушакова Ю.Н.*

Вятский государственный университет  
610000, г. Киров, ул. Московская, д. 36

К настоящему времени известно, что фазы на основе титратата кальция, допированные сульфидом иттербия являются сульфидпроводящими твердыми электролитами. Практическое использование этих фаз возможно в качестве ионселективной мембраны, входящей в состав электрохимического сенсора чувствительного к  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$ . Однако для подобного применения необходимо, чтобы пористость образцов была минимальной, а объемная плотность близка к теоретической (рентгенографической). Также важной характеристикой любого керамического электролита являются пикнометрическая плотность, сравнение значений